

学校编码: 10384
学号: 19820111152855

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铝诱导晶化法制备高质量多晶 Si、SiGe 材料的研究

Study of high quality polycrystalline Si、SiGe fabricated by
aluminum induced crystallization

孙钦钦

指导教师姓名: 陈松岩 教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

多晶硅薄膜不仅具有单晶材料的光照稳定性，而且具有非晶薄膜低制造成本的优点，被认为是一种高性价比的光伏材料，在太阳能电池领域有着广泛的应用前景。多晶材料的制备方法很多，其中金属诱导晶化法制备过程温度低，可用玻璃、有机材料等做衬底，能很大程度的降低成本，因而受到很多的关注。金属诱导晶化时，金属会无可避免的掺入形成的多晶薄膜中成为杂质，目前所用的诱导金属中铝在硅的能带中引入的能级最浅，最接近价带，可做 P 型掺杂杂质，因此当铝作为诱导晶化的金属时，更有利于制备出电学性能较好的多晶材料。本文用铝诱导晶化(Aluminum induced crystallization: AIC)法制备多晶硅和多晶硅锗材料，研究诱导晶化过程，并通过共焦显微镜、Raman、XRD、XPS 等测试手段表征 AIC 形成的多晶材料结构及其结晶质量，主要工作和成果如下：

(1) 用磁控溅射和自然氧化法在石英衬底上生长了 Al/Al₂O₃/非晶 Si (amorphous silicon: a-Si) 结构，讨论 AIC 制备多晶硅材料的过程。设计了三组不同铝层厚度的样品来研究铝层厚度对晶化结果的影响，三组样品铝层厚度分别为 100 nm、300 nm 和 440 nm，样品硅层厚度与铝层厚度相当，以使硅铝厚度比一致，三组样品均在氮气气氛中 500 °C 退火 4 h。结果发现，样品铝层厚度越大，诱导的多晶硅晶粒越大，结晶质量越高：铝层较薄时形成枝晶状多晶硅形貌，实际是由许多硅小晶粒构成的；铝层较厚时形成颗粒状多晶硅，它是单个或多个较大尺寸硅晶粒组成的，晶粒内部结晶质量接近单晶硅（Raman 峰位 519.03 cm⁻¹，半高宽 5.92 cm⁻¹）。

(2) 研究较厚铝层样品铝诱导晶化过程。对于铝层厚度为 440 nm 样品，在 450 和 500 °C 氮气气氛中退火 8 h，均发现样品原始铝层出现多晶 Si 颗粒，结晶质量接近单晶硅，但样品铝层和硅层的层交换不完全，颗粒之间有较多铝残留；我们将样品在 500 °C 的退火时间进一步延长，发现多晶 Si 颗粒不再长大，而非晶硅层的晶化率却逐步提高；由此证明在退火一定时间后非晶硅层硅原子在非晶硅层直接晶化，形成稳定的硅原子，几乎不再向铝层中扩散，使得原始铝层形成的多晶硅颗粒尺寸没有明显增长，从而没有形成连续膜。

(3) 研究了非晶硅层与铝层厚度比对铝诱导晶化形成的多晶硅膜连续性的

影响。设计了三组不同硅铝厚度比的样品，分别为 1:1、3:1 和 6:1，在 500 °C 退火 4 h 条件下，发现硅铝厚度比越大，形成的多晶硅膜的连续性越好。这是因为当硅铝厚度比很小时，没有足够的硅原子扩散进铝层，使得最终铝层中多晶硅所占比例即晶化比例较小；当硅铝厚度比增大，硅原子总量相对铝原子增多，硅原子供应充足，最终就可以获得晶化比例更大的多晶硅。本文在硅铝厚度比为 6:1 时制备出了连续的多晶硅膜，Raman 测试峰位 513.82 cm^{-1} 、半高宽 6.22 cm^{-1} ，表明多晶硅膜结晶质量高，XRD 测试结果表明制备的多晶硅膜具有 Si(111)择优取向性。

(4) 在铝层与非晶硅层间插入一层非晶锗(amorphous germanium: a-Ge)，研究 a-Ge 层对 AIC 晶化过程的影响。生长的铝层和非晶硅层厚度分别为 50 nm 和 300 nm，当在铝层及非晶硅层间插入锗层厚度为 2 nm 或 12 nm 时，在 500 °C 温度下退火，样品晶化速度均比无锗插层样品快，且诱导生成多晶硅锗合金，这是由于退火温度高于锗铝共熔温度(420 °C)，生长模式发生改变，不同于传统 AIC 固溶及析出的生长模式，是由固态到液态再到固态的过程，涉及铝锗硅三元相变；在铝层和硅层间插入 2 nm 薄锗层，在 500 °C 退火 0.5 h 即可得到连续的多晶硅锗膜，从 XRD 衍射峰可看到晶化程度很高，且具有(111)晶化取向性。

(5) 创新性的研究了石英/Al/a-Ge/a-Si 结构样品硅铝层厚度比及退火温度对晶化结果的影响。在 50 nm 铝层和 12 nm 锗层情况下，非晶硅层厚度为 300 nm 样品与非晶硅层厚度为 100 nm 样品相比，诱导形成的多晶硅锗成分更均匀，晶化程度更高。对于锗插层为 12 nm 且非晶硅层厚度为 300 nm 样品，退火温度越高，晶化过程进行的越快，形成的硅锗合金中硅的组分越高，所以可控制退火温度来控制形成的硅锗合金组分。

关键词：铝诱导晶化；多晶硅；多晶硅锗

Abstract

Polycrystalline silicon(Poly-Si) thin film is considered as one of photovoltaic materials with highly efficiency and low energy consuming since it has a relatively high photosensitivity and low cost. There are many approaches to fabricate poly-Si films, among which metal induced crystallization is a relatively advisable method. There are many advantages for it, such as lower the processing temperature and producing high quality poly-Si films with large grains. So it has attracted much attention, especially AIC since Al is shallow impurity for Si. In this thesis, we made the poly-Si and poly-SiGe material using AIC method, and the influence of factors in the process of AIC on the polycrystalline thin film structure and properties have been investigated through a series of characterization analyse methods. The main works are summarized as follows:

(1) Al/Al₂O₃/a-Si structure was prepared on quartz. The effect of the thickness of Al layer on the AIC result was investigated. Three samples were designed and the thickness of Al layer was 100 nm, 300 nm and 440 nm, respectively. The thickness of Al layer and that of a-Si layer were almost same. When the thickness was increase, the size of poly-Si grain was increased and the quality of poly-Si induced by AIC became better. For the thick Al layer (440 nm) sample, crystallization quality was pretty well(Raman peak 519.03 cm⁻¹, FWHM 5.92 cm⁻¹).

(2) AIC process of thick Al layer (440 nm) sample was investigated. Under the experimental conditions of this thesis, layers exchange of the Al layer and the Si layer did not happen completely. Polysilicon particles with quality close to single crystal silicon appeared in the original Al layer. The particle size was about 8~20 μm and more residual aluminum between the particles. Further to annealing, the particles did not become larger obviously, while the crystallization rate of the upper a-Si layer has been increased continually. It is suggested that amorphous silicon layer was almost no diffusion of silicon atoms but directly crystallizing so polycrystalline silicon in the Al layer had no significant increase of the particle size after a predetermined time

annealing. We discussed the AIC mechanism which showed the growth of the layer thickness, annealing temperature and oxide thickness had an important impact on the results of AIC.

(3) The effects of the a-Si layer and the Al layer thickness ratio on AIC formation was investigated. Under the same annealing condition, larger the a-Si layer and the Al layer thickness ratio was, more the continuity of the polysilicon film was formed. Silicon atoms diffused into the Al layer and formed polysilicon grains, then aluminum atoms were swapped out. The aluminum atoms swapped into the amorphous silicon layer induced crystallization of amorphous silicon near them, which resulted small crystal silicon particles, so it was difficult to diffuse into the original Al layer for these stabilized silicon atoms. Finally, if the thickness ratio of a-Si layer and the Al layer was small, the small crystallization ratio was formed. When the ratio of the Si-Al thickness increased, there was an adequate supply of silicon atoms, which could obtain a greater proportion of the final polysilicon.

(4) When inserting 12 nm Ge layer among Al layer and a-Si layer and annealing at 450 °C or 500 °C, crystallization process was much faster than that of samples without Ge layer. It was due to the annealing temperature was higher than the eutectic temperature of Al-Ge and growth mode changed. The grown film was filled with large grains which were found to be SiGe alloy grains. When inserting a 2 nm Ge thin film and annealing at 500 °C for 0.5 h, the process of Al induced crystallization of a-Si was done. XRD analysis confirm that highly (111) oriented poly-Si was formed.

(5) When Ge layer was at the same thickness 12 nm and Al layer was 50 nm, the larger thickness of the a-Si layer was, the more uniform composition of polycrystalline SiGe alloys were. Temperature is an important factor of the composition of polycrystalline SiGe after annealing. The process proceeded faster and the silicon composition of SiGe alloy formed by AIC became higher when the annealing temperature rose.

Keywords: AIC; Poly-Si; Poly-SiGe

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 研究背景和意义	1
1.2 铝诱导晶化法制备多晶薄膜的研究进展	4
1.2.1 铝诱导多晶硅的研究进展	4
1.2.2 铝诱导多晶硅锗的研究进展	7
1.3 论文框架	9
参考文献	11
第二章 多晶硅和多晶硅锗的制备与表征	15
2.1 制备仪器	15
2.2 结果表征	17
2.2.1 扫描电子显微镜	17
2.2.2 激光扫描共焦显微镜	18
2.2.3 拉曼光谱仪	18
2.2.4 X 射线衍射仪	19
2.2.5 X 射线光电电子能谱	20
2.2.6 俄歇电子能谱	20
2.3 本章小结	20
参考文献	21
第三章 铝诱导晶化法制备多晶硅材料	22
3.1 铝层厚度对形成的多晶硅的影响	22
3.1.1 样品生长和处理	22
3.1.2 结果表征和分析	23
3.2 厚铝层诱导晶化非晶硅过程的研究	26
3.2.1 样品制备	26

3.2.2 形貌表征.....	26
3.2.3 Raman 表征.....	28
3.2.4 XRD 表征	31
3.2.5 晶化过程机理	32
3.3 非晶硅与铝层厚度比对形成的多晶硅的影响	33
3.4 本章小结	36
参考文献.....	37
第四章 铝诱导晶化法制备多晶硅锗材料	39
4.1 样品制备	39
4.2 锗薄层在铝诱导晶化过程中的影响.....	40
4.3 退火温度对晶化结果的影响	44
4.4 非晶硅与铝层厚度比对晶化结果的影响	50
4.4.1 高于锗铝共熔温度时的晶化	50
4.4.2 低于锗铝共熔温度时的晶化	52
4.5 本章小结	55
参考文献.....	56
第五章 总结与展望	58
附 录 硕士期间科研成果.....	60
致 谢.....	61

Table of Contents

Chapter1 Introduction.....	1
1.1 Background and significance	1
1.2 Review of progress of AIC.....	4
1.2.1 Progress of poly-Si fabricated by AIC	4
1.2.2 Progress of poly-SiGe fabricated by AIC.....	7
1.3 The framework of this thesis.....	9
References	11
Chapter2 Preparation principle and testing methods.....	15
2.1 Preparation instruments	15
2.2 Measurement techniques	17
2.2.1 Scanning electron microscope.....	17
2.2.2 Confocal scanning laser microscopy	18
2.2.3 Raman scattering spectroscopy	18
2.2.4 X-ray diffraction	19
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy	19
2.2.6 Auger Electron Spectroscopy	20
2.3 Conclusions.....	20
References	21
Chapter 3 Fabrication of poly-Si by AIC.....	22
3.1 The effect of the thickness of Al layer on the AIC result.....	22
3.1.1 Experimental procedure	22
3.1.2 Results and discussion	23
3.2 Crystallization of a-Si induced by thick Al layer	26
3.2.1 Preparation of samples	26

3.2.2 The morphology of the samples	26
3.2.3 Raman spectroscopy of the samples	28
3.2.4 X-ray diffraction of the samples	31
3.2.5 Mechanism of the process	32
3.3 The effect of the ratio of a-Si and Al layer on the AIC result	33
3.4 conclusions.....	36
References	37
Chapter4 Fabrication of poly-SiGe by AIC	39
4.1 Preparation of samples.....	39
4.2 The effect of Ge film on the AIC process	40
4.3 The effect of annealing temperature on the AIC result.....	44
4.4 The effect of the ratio of a-Si and Al layer on the AIC result	50
4.4.1 Annealing above the eutectic temperature of Al-Ge	50
4.4.2 Annealing below the eutectic temperature of Al-Ge	52
4.5 Conclusions.....	55
References	56
Chapter5 Conclusions and prospects.....	58
Appendix	60
Acknowledgments	61

第一章 绪论

1.1 研究背景和意义

当今社会，随着科技水平的飞速发展和社会生活水平的不断提高，能源的消耗一直在不断增加。伴随着煤炭、石油和天然气等常规能源的燃烧，空气污染、温室效应、不可再生资源日益枯竭等问题日益严重，人们越来越意识到保护环境、寻找新的清洁能源的重要性。太阳能作为最具有发展潜力的可再生资源之一^[1]，它的利用吸引了众多的目光，从而激发了人们对太阳能的研究及开发。

太阳能电池是一种通过半导体材料的光伏效应来利用太阳能的光电器件，它具有把光能直接转换成电能的能力。目前，单晶硅太阳能电池是制备工艺最为成熟的一类太阳能电池，由于晶体硅具有高晶体质量和低缺陷密度的优点，单晶硅太阳能电池的光电转化效率已经接近 25%。然而，由于晶体硅的制备成本高，单晶硅太阳能电池依然无法与传统能源相比，因此严重地阻碍了它的广泛应用。相比体硅太阳能电池，硅基薄膜太阳能电池的硅料用量节省，可显著降低生产成本，因此薄膜太阳能电池有很大的发展前景。非晶硅薄膜太阳能电池是探索比较早的一类硅基薄膜太阳能电池，目前转化效率可达 10% 左右，但是由于非晶硅薄膜本身处于非晶亚稳状态，长时间光照会发生光致衰减效应，所以很大程度限制了其应用。

多晶硅薄膜不仅具有与晶体硅一样的光照稳定性，而且可以像非晶硅一样实现大面积低成本的生产，因而成为理想的光伏材料。然而多晶硅材料由许多硅晶粒组成，晶粒与晶粒有晶界相连接，而晶界对太阳能电池的性能有很大的影响。晶界包含很多悬挂键或杂质等复合中心，光生载流子在 PN 结处若碰到晶界，就会导致电子和空穴复合，因而会降低太阳能电池的效率。一方面，如果多晶硅材料中的晶粒有一种主要的生长晶向，即择优取向性，则能够极大地改善多晶硅太阳能电池的性能。另一方面，如果晶粒有择优取向，多晶硅材料又能成膜，那么

薄膜就像很多的小单晶并列而成，制备成多晶硅薄膜太阳能电池后，光生载流子穿过整个电池时就可以极大地避免碰到晶界，减少了光生载流子的复合，从而提高了太阳能电池的效率。因此，如何增大晶粒大小使之成膜、如何使多晶硅薄膜具有择优取向，从而减少晶界的影响，是制备高质量多晶硅薄膜并且应用于太阳能电池的主要研究方向。

目前，制备多晶硅薄膜的方法有直接制备方法和间接制备方法。直接制备方法有等离子增强化学气相沉积、低压化学气相沉积和热丝化学气相沉积等，该方法虽然制备过程简单易操作，但得到的多晶硅晶粒小，缺陷多，载流子迁移率不够大。间接制备方法有固相晶化法、激光诱导晶化法和金属诱导晶化法等。固相晶化是非晶硅材料在高温下结晶，要在高温下长时间退火，不适合低温廉价衬底的应用，且得到的多晶硅颗粒小，仍无法满足应用要求；而激光诱导晶化法均匀性差，无法大面积生产制备，且设备成本高，维护复杂。金属诱导晶化方法是通过 Ni、Al、Au、Cu 等金属与非晶态硅形成复合薄膜并使其在低温下退火处理，在金属的诱导作用下使非晶态硅在较低温度下晶化而获得多晶硅。金属诱导晶化技术晶化温度低、所需时间短、晶粒尺寸大，而且制备出的多晶硅具有晶化择优取向性，可在普通玻璃等廉价衬底上制备性能良好的多晶硅薄膜，以用于太阳能电池的应用，可大大降低成本，因此是一种很有发展前景的制备多晶硅膜的方法。

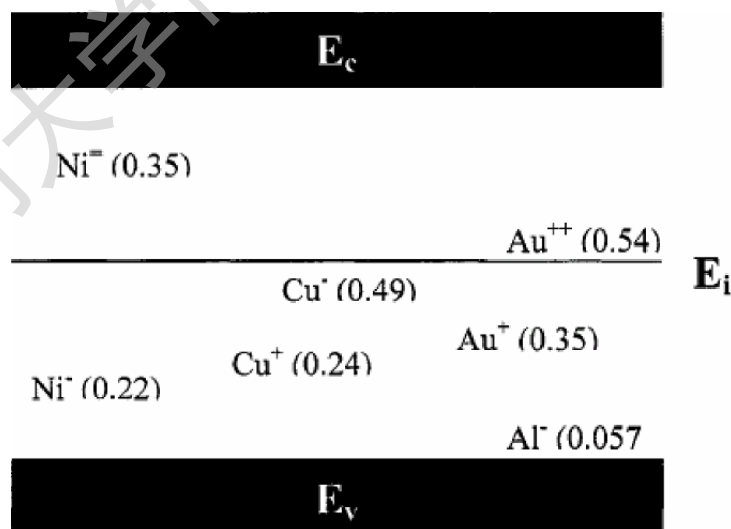


图 1-1 硅中杂质能级分布图^[2]

金属诱导晶化时，金属会无可避免的掺入形成的多晶薄膜中成为杂质。如图 1-1 所示，当金属掺入多晶硅中会在能带中引入一个能级，形成浅能级掺杂和

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库